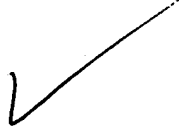


PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-183027
(43)Date of publication of application : 21.07.1995



(51)Int.Cl. H01M 4/04
H01M 10/38
H01M 10/40

(21)Application number : 05-346725 (71)Applicant : SONY CORP
(22)Date of filing : 22.12.1993 (72)Inventor : KITAMURA KENICHI
NAKAJIMA KAORU
AZUMA HIDETO
IWAKOSHI YASUNOBU

(54) MANUFACTURE OF NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To keep a discharge capacity from deteriorating when charge and discharge are repeated at temperatures below 0°C.

CONSTITUTION: In a method for manufacturing a nonaqueous electrolyte secondary battery which uses lithium composite oxides as its positive active material and a carbonaceous material as its negative electrode which forms a carbon layer with a spacing of 3.4 angstrom or less, the carbonaceous material is subjected to a corona discharge process. The corona discharge process may be performed prior to or after formation of the carbonaceous material into the negative electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture method of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a lithium multiple oxide for a positive active material, and uses carbonaceous material for a negative electrode. In more detail, in case this invention manufactures the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a lithium multiple oxide for a positive active material, and uses carbonaceous material for a negative electrode, it raises the wettability to the electrolytic solution of a negative electrode, and relates to the manufacture method of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery of improving the charge-and-discharge property of a cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, development of the rechargeable battery used there is furthered corresponding to the formation of small lightweight of electronic equipment. To the lead cell and nickel-cadmium battery whose nonaqueous electrolyte rechargeable battery which performs the charge and discharge of a lithium ion especially using a nonaqueous electrolyte is a solution system electrolytic-solution rechargeable battery, it is lightweight, an energy density is high, the high voltage can be generated, and it has a non-memory effect, since a pollution-free rechargeable battery is realizable, development is furthered actively, and various proposals are made.

[0003] For example, in such a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, in order to improve the cycle-life property of a cell, using a dope and the carbonaceous material which can carry out a ** dope is proposed by the negative electrode in the lithium (JP,62-90863,A). More specifically as such a carbonaceous material, a difficulty graphite and ***** are used.

[0004] On the other hand, as a positive active material of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, a lithium multiple oxide raises cell capacity and is proposed as an active material which makes an energy density high.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, when it constitutes a lithium secondary battery in a negative electrode using carbonaceous material, in order to dope Li with high density more and to make the energy density of a cell high as the carbonaceous material, what has the narrow spacing of a carbon layer is desirable.

[0006] However, when carbonaceous material with a spacing narrower than the difficulty graphite and ***** which are generally used conventionally, i.e., a spacing, used carbonaceous material 3.4Å or less, there was a problem that it was remarkable compared with capacity degradation when capacity degradation at the time of repeating charge and discharge below 0 degree C repeats charge and discharge at a room temperature.

[0007] This invention tends to solve the technical problem of the above conventional technology, and when the spacing of a carbon layer constitutes a nonaqueous electrolyte rechargeable battery in a negative electrode using carbonaceous material 3.4Å or less, it aims at suppressing capacity degradation when repeating charge and discharge at the temperature of 0 degree C or less.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This artificer finds out that the above-mentioned purpose can attain by performing corona discharge processing to carbonaceous material, and came to complete this invention.

[0009] That is, the manufacture method of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by this invention performing corona discharge processing into carbonaceous material in the manufacture method of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery that use a lithium multiple oxide for a positive active material, and the spacing of a carbon layer uses carbonaceous material 3.4Å or less for a negative electrode is offered.

[0010] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0011] The manufacture method of this invention is characterized by carrying out corona discharge processing to the carbonaceous material used for the negative electrode in the manufacture method of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery. In this case, as long as the nonaqueous electrolyte rechargeable battery to manufacture uses a lithium multiple oxide for a positive electrode and the spacing of a carbon layer uses carbonaceous material 3.4Å or less for a negative electrode, there is no limit in cell gestalten, such as a telescopic cell, a coin type cell, a square shape cell, and a button type cell. The method of this invention is applicable to manufacture of the cell of various gestalten. Moreover, there is especially no limit also about the stage to carry out corona discharge processing to carbonaceous material in forming a negative electrode using carbonaceous material.

[0012] For example, although it generally includes the carbonaceous material stratification process which the formation

process of a negative electrode applies the paint-ized process which mixes a solvent with a binder into carbonaceous material, and paint-izes carbonaceous material, and the paint-ized carbonaceous material to a charge collector, and dries and forms a carbonaceous material layer on a charge collector in manufacturing a nonaqueous-electrolyte rechargeable battery as a telescopic cell, this invention is applicable to the manufacture method of a cell including the formation process of such a negative electrode. In this case, you may perform corona discharge processing to carbonaceous material to the carbonaceous material layer which could perform in advance of the paint-ized process, and was formed on the charge collector after the carbonaceous material stratification process.

[0013] Moreover, although it generally includes the pellet formation process which the formation process of a negative electrode carries out pressing of the carbonaceous material, and forms a pellet in manufacturing a nonaqueous electrolyte rechargeable battery as a coin type cell, the manufacture method of a cell including such a pellet formation process can also be provided with this invention. Also in this case, corona discharge processing to carbonaceous material may be performed in advance of a pellet formation process, and may be performed after a pellet formation process.

[0014] In this invention, what is used for the surface treatment of the base films (polyethylene, PET, etc.) of a magnetic tape and the corona discharge processing currently performed as pretreatment in case it prints on the plastics front face which is hard to print, and the same thing can be conventionally used for the corona discharge processor used for corona discharge processing.

[0015] For example, the equipment which has an electric system view as shown in drawing 1 can be used. The equipment of this drawing consists of RF generator 1, a high-pressure transformer 2, and an electrode 3. Between this electrode 3, the dielectric coat 4 is formed in the one side or both sides. The dielectric coat 4 is for securing electrostatic capacity so that it may combine with the electrostatic capacity produced with an inter-electrode gap and current suitable at the time of electric discharge may flow. According to this electrostatic capacity, an impedance and a dielectric constant become settled. As a dielectric coat 4, silicon and a ceramic are usually used. An inter-electrode gap is usually set as 1-5mm. A ground portion may be designed by the forging roll die among drawing for consecutive processing.

[0016] Moreover, in this invention, although the spacing of a carbon layer makes carbonaceous material which performs such corona discharge processing a thing 3.4A or less, since the concentration of the lithium ion incorporated between carbon layers when a spacing uses a narrow material compared with a difficulty graphite or ***** in this way increases, it becomes possible to raise the energy density of a cell.

[0017] In this invention, a lithium multiple oxide is used as a positive active material. For example, what makes a subject Li_xMO_2 (M expresses one or more sorts of transition metals among a formula, and x changes with charge-and-discharge states of a cell, and is usually $0.05 \leq x \leq 1.10$) can be used preferably. In this case, it is desirable especially as transition metals M to use at least one sort of Co, nickel, and Mn. This becomes possible to make an energy density high.

[0018] Moreover, there is especially no limitation as the non-aqueous solvent itself used for nonaqueous electrolyte. For example, propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, Vinylene carbonate, gamma-butyrolactone, a sulfolane, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, 2-methyl tetrahydrofuran, the 3-methyl -1, 3-dioxolane, A methyl propionate, a methyl butyrate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, Dipropyl carbonate etc. can be used. From a point especially stable on voltage to propylene carbonate It is desirable to use chain-like carbonate, such as annular carbonate, such as ethylene carbonate, butylene carbonate, and vinylene carbonate, or dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and dipropyl carbonate. Moreover, such a non-aqueous solvent can be used combining one sort or two sorts or more.

[0019] There is especially no limitation also as an electrolyte dissolved in a non-aqueous solvent, and it can be made to be the same as that of the conventional lithium cell. For example, it is desirable especially to be able to use LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ grade, among these to use LiPF_6 and LiBF_4 .

[0020]

[Function] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used the lithium multiple oxide for the positive electrode, and used carbonaceous material for the negative electrode, in a negative electrode, at the time of charge, between the carbon layers of carbonaceous material, while the lithium ion has been an ionic state, it is incorporated, and a lithium ion goes away at the time of electric discharge. Therefore, in such a cell, if the wettability to the electrolytic solution of the carbonaceous material which constitutes a negative electrode becomes large, a lithium ion will arrive at an electrode side easily, and will be considered that a charge-and-discharge property improves. Moreover, since the wettability of the electrolytic solution will fall if between carbon layers becomes narrow, it is thought that a charge-and-discharge property falls.

[0021] Here, if corona discharge processing is carried out to carbonaceous material according to this invention, the wettability to the electrolytic solution of carbonaceous material will increase remarkably. Therefore, according to this invention, in order to raise the energy density of a cell, even if a spacing uses material 3.4A or less as a carbonaceous material, it becomes possible to improve a charge-and-discharge property.

[0022] In addition, it is possible that the activity ion kind generated by making it discharge in air as a reason the wettability to the electrolytic solution of carbonaceous material increases by corona discharge processing removes the contamination which remains on the front face of carbonaceous material, or makes a front face generate polar groups, such as $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{O}$, and $-\text{OH}$, and reforms the front face of carbonaceous material.

[0023]

[Example] Hereafter, this invention is concretely explained based on an example.

[0024] Corona discharge processing was performed to the powder (3.35A of spacings of a carbon layer) of the natural graphite of example 1 marketing, and the powder was fabricated after that on the pellet with an amount [for coin type cells /

of active materials] of 30mg.

[0025] In this case, as a corona discharge processor, the Kasuga electrical-and-electric-equipment company make and HFSS-103 were used (RF-generator voltage 200V, the output frequency of 30kHz, 40kV of inter-electrode potential difference). And at the time of corona discharge processing, the sheet of paper was covered with the powder of a natural graphite, and 1600 kW/m² was processed for the slit with a width of face of 35cm as injection power of a primary side RF generator with through. In addition, as an exposure at the time of this corona discharge, since the current of an inter-electrode gap could not be surveyed, injection power of a primary side RF generator was made into the index of an exposure.

[0026] It asked for the critical surface tension of the fabricated pellet by the method of Zismann. Moreover, the contact angle was measured by the drop of pure water (surface tension 72). This result is expressed to Table 1.

[0027] Moreover, this pellet was used as the negative electrode, LiCoO₂ was used for the positive active material, and the coin type cell was produced using what dissolved LiPF₆ (mol [1 //(l.)]) in the mixed solvent (1:1 (Vol)) of propylene carbonate and dimethyl carbonate as the electrolytic solution. And the charge-and-discharge property of this coin type cell was measured as follows. That is, in each (25 degrees C and 0 degree C), charge and discharge were repeatedly carried out in the range of a 20mA constant current and voltage 2-0V, and service capacity was measured. And initial value was expressed for the measured value of the service capacity after charge and discharge as 100. This result is shown in Table 2 (25 degrees C) and 3 (0 degree C).

[0028] After fabricating the powder of a natural graphite on a pellet rather than performing corona discharge processing to the powder of the natural graphite before example 2 pellet fabrication, except performing corona discharge processing of 1600 kW/m² on the front reverse side of the pellet, respectively, the negative electrode was produced like the example 1 and it asked for the contact angle and critical surface tension. This result is collectively shown in Table 1.

[0029] Moreover, the coin type cell was produced like the example 1 by having used this pellet as the negative electrode, and the charge-and-discharge property was searched for. This result is collectively shown in Table 2 and 3.

[0030] Except not performing corona discharge processing to the powder of example of comparison 1 natural graphite, it fabricated on the pellet like the example 1, and asked for the contact angle and the critical surface tension. This result is collectively shown in Table 1.

[0031] Moreover, the coin type cell was produced like the example 1 by having used this pellet as the negative electrode, and the charge-and-discharge property was searched for. This result is collectively shown in Table 2 and 3.

[0032]

[Table 1]

Contact angle (degree) Critical surface tension (dyne/cm) Example 1 25.6 54.7 examples 2 30.8 Example 1 of 41.2 comparison 73.4 24.0 [0033]

[Table 2]

(25 degrees C) 50cycle 100cycle 200cycle Example 1 96.9% 92.6% 91.3% example 2 97.1% 92.8% Example 1 of 92.1% comparison 96.3% 92.5% 91.4% [0034]

[Table 3]

(0 degree C) 50cycle 100cycle 200cycle Example 1 95.3% 91.1% 90.2% example 2 95.8% 91.6% Example 1 of 90.4% comparison 92.1% 86.3% 81.0% From Table 1, the negative electrode of an example 1 and an example 2 is understood that wettability is good to the negative electrode of the example 1 of comparison. Moreover, the charge-and-discharge property of the negative electrode of an example 1 and an example 2, and the negative electrode of the example 1 of comparison from Table 2 and 3 Although there is almost no difference at 25 degrees C, the charge-and-discharge property of an example 1 and an example 2 is remarkably excellent in 0 degree C, That is, in the example 1 of comparison, it turns out by the example 1 and the example 2 that the property of 0 degree C is slightly inferior to the property which is 25 degrees C to falling greatly as compared with the property that the property of 0 degree C is 25 degrees C.

[0035] Corona discharge processing was performed like the example 1 to the powder (3.37A of spacings of a carbon layer) of the artificial graphite of example 3 marketing, and corona discharge processing was performed to the powder of a natural graphite like the example 1. And the powder 46 weight section of an artificial graphite which performed this corona discharge processing, the binder (SBR) 7 weight section, and the solvent (cyclohexanone) 47 weight section were mixed, the paint (negative electrode mixture) was prepared, as shown in drawing 2, this paint was uniformly applied to the negative-electrode charge collector 6 which uses a coating machine 5 and consists of copper foil with a thickness of 20 micrometers, and was dried through the dryer 7, and the negative-electrode electrode 8 was produced.

[0036] The contact angle and critical surface tension of this negative electrode were measured like the example 1. This result is shown in Table 4.

[0037] A coating machine is used, it applied to the positive-electrode charge collector which consists of an aluminum foil with a thickness of 20 micrometers uniformly, and on the other hand, LiCoO₂ was used as a positive active material, the graphite 3 weight section was mixed as this lithium multiple-oxide 91 weight section, the PVdF3 weight section, and an electric conduction agent, the paint (positive electrode mixture) was prepared, and this paint also produced [it dried and] the positive-electrode electrode.

[0038] And an above-mentioned negative electrode and an above-mentioned positive electrode were rolled about many times on both sides of the separator which consists of polypropylene with a thickness of 25 micrometers in between [these], this was put into the cell can, the same electrolytic solution as what was further used for the coin type cell of an example 1 as the electrolytic solution in this cell can was poured in, and the telescopic cell (the diameter of 18mm, a height of 65mm) as shown

in drawing 3 was produced. in addition, drawing 3 -- setting -- 8 -- a negative electrode and 9 -- a negative-electrode lead and 10 -- a positive electrode and 11 -- a positive-electrode lead and 12 -- separator and 13 -- in a positive-electrode lid and 16, an insulator and 17 express the center pin and, as for a relief valve and 14, 18 expresses [a gasket and 15] the negative-electrode can

[0039] In 0 degree C, charge and discharge were repeated for the charge-and-discharge property of the obtained telescopic cell in the range of a 250mA constant current and voltage 4.2-2.75V, and it asked by measuring service capacity. This result is shown in Table 5.

[0040] After performing corona discharge processing to the powder of example 4 artificial graphite beforehand, a paint was not prepared using the powder of the artificial graphite, but the paint was prepared using the powder of the artificial graphite which does not perform corona discharge processing, the paint was applied to the charge collector and it dried, and except performing corona discharge processing of 1600 kW/m² on the front reverse side after that, respectively, the negative electrode was produced like the example 3 and it asked for the contact angle and critical surface tension. This result is collectively shown in Table 4.

[0041] Moreover, the telescopic cell was produced like the example 3 using this negative electrode, and the charge-and-discharge property was searched for. This result is collectively shown in Table 5.

[0042] Except not performing corona discharge processing to the powder of example of comparison 2 artificial graphite, the negative electrode was produced like the example 3 and it asked for the contact angle and critical surface tension of a negative electrode. This result is collectively shown in Table 4.

[0043] Moreover, the telescopic cell was produced like the example 3 using this negative electrode, and the charge-and-discharge property was searched for. This result is collectively shown in Table 5.

[0044]

[Table 4]

Contact angle (degree) Critical surface tension (dyne/cm) Example 3 21.1 55.0 examples 4 21.1 Example 2 of 55.0 comparison 65.3 27.3 [0045]

[Table 5]

(0 degree C) 50cycle 100cycle 200cycle Example 3 94.8% 92.0% 89.9% example 4 94.8% 92.4% Example 2 of 90.3% comparison 91.5% 85.0% 82.6% In Table 4, the negative electrode of this example 3 and an example 4 also shows that wettability is good to the negative electrode of the example 2 of comparison. Moreover, from Table 5, the cell of these examples is understood that a charge-and-discharge property is good also in 0 degree C.

[0046] Like example 5 example 3, corona discharge processing was performed to the powder of an artificial graphite, and the negative electrode was produced. At that time, the exposure at the time of corona discharge processing was changed as shown in Table 6, the electrode front face after corona discharge processing was analyzed by ESCA, and it asked for the ratio (C/O) of the peak of C1 s orbit and O1 s orbit. This result is shown in Table 6.

[0047]

[Table 6]

Exposure 9.5 8.9 0 180 200 300 500 1000 1600 3000 4000 7500 (kW/m²) C/O 78.6 78.0 30.3 25.6 16.9 14.0 9.9 10.2 By this system, an exposure understands that 200 - 8000 kW/m² is suitable for the range from this result. Since an electrode front face will not fully change if fewer than 200 kW/m², it is not desirable. On the other hand, it becomes difficult [making / more / an exposure than 8000 kW/m²] to obtain a high current actually.

[0048]

[Effect of the Invention] According to this invention, even if the spacing of a carbon layer uses carbonaceous material 3.4A or less for a negative electrode in manufacturing a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, it becomes possible to suppress degradation of the service capacity when repeating charge and discharge at the temperature of 0 degree C or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by performing corona discharge processing into carbonaceous material in the manufacture method of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery that use a lithium multiple oxide for a positive active material, and the spacing of a carbon layer uses carbonaceous material 3.4A or less for a negative electrode.

[Claim 2] The manufacture method of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery including the carbonaceous material stratification process which applies the paint-ized process that the formation process of a negative electrode mixes a solvent with a binder into carbonaceous material, and paint-izes carbonaceous material, and the paint-ized carbonaceous material to a charge collector, dries and forms a carbonaceous material layer on a charge collector according to claim 1.

[Claim 3] The manufacture method of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 2 of performing corona discharge processing into carbonaceous material in advance of a paint-ized process.

[Claim 4] The manufacture method of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 2 of performing corona discharge processing in the carbonaceous material layer formed on the charge collector after the carbonaceous material stratification process.

[Claim 5] The manufacture method of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery including the pellet formation process that the formation process of a negative electrode carries out pressing of the carbonaceous material, and forms a pellet according to claim 1.

[Claim 6] The manufacture method of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 5 of performing corona discharge processing into carbonaceous material in advance of a pellet formation process.

[Claim 7] The manufacture method of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 5 of performing corona discharge processing into carbonaceous material after a pellet formation process.

[Translation done.]

WEST☐ Generate Collection

L4: Entry 15 of 29

File: DWPI

Jul 21, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1995-286678
DERWENT-WEEK: 199538
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-aq. electrolyte sec. battery mfg. method for electronic device - by performing corona discharge process into quality material of carbon before shaping negative electrode

PATENT-ASSIGNEE:

| | |
|-----------|------|
| ASSIGNEE | CODE |
| SONY CORP | SONY |

PRIORITY-DATA: 1993JP-0346725 (December 22, 1993)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|---------------|----------|-------|------------|
| JP 07183027 A | July 21, 1995 | | 007 | H01M004/04 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DATE | APPL-NO | DESCRIPTOR |
|--------------|-------------------|----------------|------------|
| JP 07183027A | December 22, 1993 | 1993JP-0346725 | |

INT-CL (IPC): H01 M 4/04; H01 M 10/38; H01 M 10/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07183027A
BASIC-ABSTRACT:

The non-aq. electrolyte sec. battery mfg. method involves use of lithium cpd. oxide as a positive electrode material. The negative electrode is formed by performing corona discharge process. In this process, a layer of carbon having quality material of carbon with 3.4A or less, are shaped to negative electrode.

ADVANTAGE - Prevents deterioration of discharge capacitance during repeated charging and discharging at 0 deg centigrade temp. or less. Improves charging and discharging characteristics of battery.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE- TERMS: ELECTROLYTIC SEC BATTERY MANUFACTURE METHOD ELECTRONIC DEVICE
PERFORMANCE CORONA DISCHARGE PROCESS QUALITY MATERIAL CARBON SHAPE NEGATIVE
ELECTRODE

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E01C;

EPI-CODES: X16-B01F; X16-E01C1; X16-E01G;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-128974
Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1995-217881

07-183027

WEST

Generate Collection

Print

L4: Entry 15 of 29

File: DWPI.

Jul 21, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1995-286678

DERWENT-WEEK: 199538

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-aq. electrolyte sec. battery mfg. method for electronic device - by performing corona discharge process into quality material of carbon before shaping negative electrode

Basic Abstract Text (1):

The non-aq. electrolyte sec. battery mfg. method involves use of lithium cpd. oxide as a positive electrode material. The negative electrode is formed by performing corona discharge process. In this process, a layer of carbon having quality material of carbon with 3.4A or less, are shaped to negative electrode.

Basic Abstract Text (2):

ADVANTAGE - Prevents deterioration of discharge capacitance during repeated charging and discharging at 0 deg.centigrade temp. or less. Improves charging and discharging characteristics of battery.

Standard Title Terms (1):

ELECTROLYTIC SEC BATTERY MANUFACTURE METHOD ELECTRONIC DEVICE PERFORMANCE CORONA DISCHARGE PROCESS QUALITY MATERIAL CARBON SHAPE NEGATIVE ELECTRODE



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07183027 A**(43) Date of publication of application: **21 . 07 . 95**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/04
H01M 10/38
H01M 10/40**(21) Application number: **05346725**(22) Date of filing: **22 . 12 . 93**(71) Applicant: **SONY CORP**(72) Inventor: **KITAMURA KENICHI
NAKAJIMA KAORU
AZUMA HIDETO
IWAKOSHI YASUNOBU****(54) MANUFACTURE OF NONAQUEOUS
ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To keep a discharge capacity from deteriorating when charge and discharge are repeated at temperatures below 0°C.

CONSTITUTION: In a method for manufacturing a nonaqueous electrolyte secondary battery which uses

lithium composite oxides as its positive active material and a carbonaceous material as its negative electrode which forms a carbon layer with a spacing of 3.4 angstrom or less, the carbonaceous material is subjected to a corona discharge process. The corona discharge process may be performed prior to or after formation of the carbonaceous material into the negative electrode.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-183027

(43) 公開日 平成7年(1995)7月21日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| H 0 1 M 4/04 | A | | | |
| 10/38 | | | | |
| 10/40 | Z | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-346725

(22) 出願日 平成5年(1993)12月22日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 北村 健一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 中島 薫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 東 秀人

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 負極に炭素層の面間隔が3.4オングストローム以下の炭素質材料を使用して非水電解液二次電池を製造するにあたり、温度0℃以下で充放電を繰り返したときの放電容量の劣化を抑制する。

【構成】 正極活物質にリチウム複合酸化物を使用し、負極に炭素層の面間隔が3.4オングストローム以下の炭素質材料を使用する非水電解液二次電池の製造方法において、炭素質材料にコロナ放電処理を行う。コロナ放電処理は炭素質材料を負極に成形する前に行ってもよく、負極に成形後に行ってもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質にリチウム複合酸化物を使用し、負極に炭素層の面間隔が3.4オングストローム以下の炭素質材料を使用する非水電解液二次電池の製造方法において、炭素質材料にコロナ放電処理を行うことを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項2】 負極の形成工程が、炭素質材料にバインダと溶剤を混合して炭素質材料を塗料化する塗料化工程、及び塗料化した炭素質材料を集電体に塗布し、乾燥して集電体上に炭素質材料層を形成する炭素質材料層形成工程を含む請求項1記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項3】 塗料化工程に先立って炭素質材料にコロナ放電処理を行う請求項2記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項4】 炭素質材料層形成工程後に、集電体上に形成した炭素質材料層にコロナ放電処理を行う請求項2記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項5】 負極の形成工程が、炭素質材料を加圧成形してペレットを形成するペレット形成工程を含む請求項1記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項6】 ペレット形成工程に先立って炭素質材料にコロナ放電処理を行う請求項5記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項7】 ペレット形成工程後に炭素質材料にコロナ放電処理を行う請求項5記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、正極活物質にリチウム複合酸化物を使用し、負極に炭素質材料を使用する非水電解液二次電池の製造方法に関する。さらに詳しくは、この発明は、正極活物質にリチウム複合酸化物を使用し、負極に炭素質材料を使用する非水電解液二次電池を製造するにあたり、負極の電解液への濡れ性を高め、電池の充放電特性を改善する非水電解液二次電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型軽量化に対応して、そこに使用する二次電池の開発が進められている。特に、リチウムイオンの充放電を非水系電解液を使用し行う非水電解液二次電池が、水溶液系電解液二次電池である鉛電池やニッケルカドミウム電池に対し、軽量で、エネルギー密度が高く、高電圧を発生でき、非メモリー効果を有し、無公害の二次電池を実現するため活発に開発が進められており、種々の提案がなされている。

【0003】 例えば、このような非水電解液二次電池において、電池のサイクル寿命特性を改善するために、負極に、リチウムをドーブ、脱ドーブできる炭素質材料を

使用することが提案されている（特開昭62-90863号公報）。このような炭素質材料としては、より具体的には、難黒鉛や易黒鉛が使用されている。

【0004】 一方、非水電解液二次電池の正極活物質としては、リチウム複合酸化物が、電池容量を向上させ、エネルギー密度を高くする活物質として提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、炭素質材料を負極に使用してリチウム二次電池を構成する場合、その炭素質材料としては、よりLiを高密度にドーブして、電池のエネルギー密度を高くするため、炭素層の面間隔が狭いものが好ましい。

【0006】 しかしながら、従来、一般に使用されている難黒鉛や易黒鉛よりも面間隔が狭い炭素質材料、即ち、面間隔が3.4オングストローム以下の炭素質材料を使用すると、0℃以下で充放電を繰り返した場合の容量劣化が、室温で充放電を繰り返した場合の容量劣化に比べて著しいという問題があった。

【0007】 この発明は以上のような従来技術の課題を解決しようとするものであり、負極に炭素層の面間隔が3.4オングストローム以下の炭素質材料を使用して非水電解液二次電池を構成した場合において、温度0℃以下で充放電を繰り返したときの容量劣化を抑制することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 この発明者は、上記の目的が、炭素質材料に対してコロナ放電処理を行うことにより達成できることを見出し、この発明を完成させるに至った。

【0009】 即ち、この発明は、正極活物質にリチウム複合酸化物を使用し、負極に炭素層の面間隔が3.4オングストローム以下の炭素質材料を使用する非水電解液二次電池の製造方法において、炭素質材料にコロナ放電処理を行うことを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法を提供する。

【0010】 以下、この発明を詳細に説明する。

【0011】 この発明の製造方法は、非水電解液二次電池の製造方法において、その負極に使用する炭素質材料にコロナ放電処理をすることを特徴としている。この場合、製造する非水電解液二次電池が、正極にリチウム複合酸化物を使用し、負極に炭素層の面間隔が3.4オングストローム以下の炭素質材料を使用するものであるかぎり、筒型電池、コイン型電池、角型電池、ボタン型電池等の電池形態に制限はない。種々の形態の電池の製造にこの発明の方法を適用することができる。また、炭素質材料を使用して負極を形成するにあたり、炭素質材料にコロナ放電処理をする時期についても特に制限はない。

【0012】 例えば、非水電解液二次電池を筒型電池と

して製造する場合には、一般に、負極の形成工程は、炭素質材料にバインダと溶剤を混合して炭素質材料を塗料化する塗料化工程、塗料化した炭素質材料を集電体に塗布し、乾燥して集電体上に炭素質材料層を形成する炭素質材料層形成工程を含むが、この発明は、このような負極の形成工程を含む電池の製造方法に適用することができる。この場合、炭素質材料へのコロナ放電処理は塗料化工程に先立って行ってもよく、また、炭素質材料層形成工程の後に、集電体上に形成した炭素質材料層に対して行ってもよい。

【0013】また、非水電解液二次電池をコイン型電池として製造する場合には、一般に、負極の形成工程は、炭素質材料を加圧成形してペレットを形成するペレット形成工程を含むが、この発明は、このようなペレット形成工程を含む電池の製造方法にも提供することができる。この場合も、炭素質材料へのコロナ放電処理は、ペレット形成工程に先立って行ってもよく、ペレット形成工程の後に行ってもよい。

【0014】この発明において、コロナ放電処理に使用するコロナ放電処理装置は、従来、磁気テープのベースフィルム（ポリエチレン、PET等）の表面処理や、印刷しにくいプラスチック表面に印刷する際に前処理として行われているコロナ放電処理に使用されているものと同様のものを使用することができる。

【0015】例えば、図1に示したような電気系統図を有する装置を使用することができる。同図の装置は、高周波電源1、高圧トランス2及び電極3からなっている。この電極3の間には、その片側または両側に誘電体被膜4が設けられている。誘電体被膜4は、電極間のギャップによって生じる静電容量と併せて、放電時に適切な電流が流れるように静電容量を確保するためのものである。この静電容量に応じて、インピーダンスや誘電率が定まる。誘電体被膜4としては、通常、シリコンやセラミックが使用される。電極間のギャップは、通常、1～5mmに設定される。図中、アース部分は、連続処理のためにロール型に設計されることもある。

【0016】また、この発明においては、このようなコロナ放電処理を施す炭素質材料を、炭素層の面間隔が3.4オングストローム以下のものとするが、このように難黒鉛や易黒鉛に比べて面間隔が狭い材料を使用することにより炭素層間に取り込まれるリチウムイオンの濃度が高まるので、電池のエネルギー密度を向上させることが可能となる。

【0017】この発明において、正極活物質としては、リチウム複合酸化物を使用する。例えば、 Li_xMO_2 （式中、Mは1種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である）を主体とするものを好ましく使用することができる。この場合、特に遷移金属Mとして、Co、Ni、Mnの少なくとも1種を使用することが好ましい。

これにより、エネルギー密度を高くすることが可能となる。

【0018】また、非水電解液に使用する非水溶媒自体としては特に限定はなく、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができ、特に、電圧に安定な点からプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、又はジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0019】非水溶媒に溶解させる電解質としても特に限定はなく、従来のリチウム電池と同様にすることができる。例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等を使用でき、このうち特に LiPF_6 や LiBF_4 を使用することが好ましい。

【0020】

【作用】正極にリチウム複合酸化物を使用し、負極に炭素質材料を使用した非水電解液二次電池において、負極では、充電時に炭素質材料の炭素層間にリチウムイオンがイオン状態のまま取り込まれ、放電時にリチウムイオンが出ていく。したがって、このような電池においては、負極を構成する炭素質材料の電解液に対する濡れ性が大きくなると、リチウムイオンが電極面に容易に到達し、充放電特性が向上すると考えられる。また、炭素層間が狭くなると電解液の濡れ性が低下するので、充放電特性が低下すると考えられる。

【0021】ここで、この発明にしたがって炭素質材料にコロナ放電処理をすると、炭素質材料の電解液に対する濡れ性が著しく高まる。したがって、この発明によれば、電池のエネルギー密度を向上させるために、炭素質材料として面間隔が3.4オングストローム以下の材料を使用しても、充放電特性を改善することが可能となる。

【0022】なお、コロナ放電処理により炭素質材料の電解液に対する濡れ性が高まる理由としては、空気中で放電させることにより発生した活性イオン種が、炭素質材料の表面に残存している汚染物を除去したり、表面に $-\text{COOH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 等の極性基を生成させ、炭素質材料の表面を改質することが考えられる。

【0023】

【実施例】以下、この発明を実施例に基づいて具体的に

説明する。

【0024】実施例1

市販の天然黒鉛の粉末（炭素層の面間隔3.35オングストローム）にコロナ放電処理を行い、その後その粉末をコイン型電池用の活物質質量30mgのペレットに成形した。

【0025】この場合、コロナ放電処理装置としては、春日電気社製、HFSS-103を使用した（高周波電源電圧200V、出力周波数30kHz、電極間の電位差40kV）。そして、コロナ放電処理時には、天然黒鉛の粉末を紙のシートに敷き詰め、幅35cmのスリットを通しながら、1次側高周波電源の投入電力として1600kW/m²の処理を行った。なお、このコロナ放電時の照射量として、電極間ギャップの電流を実測することはできないので、1次側高周波電源の投入電力を照射量の指標とした。

【0026】成形したペレットの臨界面張力をZismanの方法により求めた。また、接触角を、純水（表面張力72）の液滴により測定した。この結果を表1に表す。

【0027】また、このペレットを負極とし、正極活物質にLiCoO₂を使用し、電解液としてプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（1:1（Vol））にLiPF₆（1mol/l）を溶解したものを使用してコイン型電池を作製した。そして、この*

*コイン型電池の充放電特性を次のように測定した。即ち、25℃及び0℃のそれぞれにおいて、20mAの定電流、電圧2~0Vの範囲で繰り返し充放電し、放電容量を測定した。そして充放電後の放電容量の測定値を、初期値を100として表した。この結果を表2（25℃）及び表3（0℃）に示す。

【0028】実施例2

ペレット成形前の天然黒鉛の粉末にコロナ放電処理を行うのではなく、天然黒鉛の粉末をペレットに成形した後、そのペレットの表裏にそれぞれ1600kW/m²のコロナ放電処理を行う以外は実施例1と同様にして負極を作製し、その接触角と臨界面張力を求めた。この結果を表1に併せて示す。

【0029】また、このペレットを負極として実施例1と同様にコイン型電池を作製し、その充放電特性を求めた。この結果を表2及び表3に併せて示す。

【0030】比較例1

天然黒鉛の粉末にコロナ放電処理を行わない以外は実施例1と同様にしてペレットに成形し、接触角と臨界面張力を求めた。この結果を表1に併せて示す。

【0031】また、このペレットを負極として実施例1と同様にコイン型電池を作製し、その充放電特性を求めた。この結果を表2及び表3に併せて示す。

【0032】

【表1】

| | 接触角(degree) | 臨界面張力(dyne/cm) |
|------|-------------|----------------|
| 実施例1 | 25.6 | 54.7 |
| 実施例2 | 30.8 | 41.2 |
| 比較例1 | 73.4 | 24.0 |

【0033】

※ ※【表2】

(25℃)

| | 50cycle | 100cycle | 200cycle |
|------|---------|----------|----------|
| 実施例1 | 96.9% | 92.6% | 91.3% |
| 実施例2 | 97.1% | 92.8% | 92.1% |
| 比較例1 | 96.3% | 92.5% | 91.4% |

【0034】

★ ★【表3】

(0℃)

| | 50cycle | 100cycle | 200cycle |
|------|---------|----------|----------|
| 実施例1 | 95.3% | 91.1% | 90.2% |
| 実施例2 | 95.8% | 91.6% | 90.4% |
| 比較例1 | 92.1% | 86.3% | 81.0% |

表1から、実施例1及び実施例2の負極は、比較例1の負極に対して濡れ性がよいことがわかる。また、表2及び表3から、実施例1及び実施例2の負極と比較例1の負極の充放電特性は、25℃ではほとんど差がないが、0℃では実施例1及び実施例2の充放電特性が著しく優れていること、即ち、比較例1では0℃の特性が25℃

の特性に比して大きく低下しているのに対し、実施例1及び実施例2では0℃の特性が25℃の特性に対して僅かに劣っているにすぎないことがわかる。

【0035】実施例3

市販の人造黒鉛の粉末（炭素層の面間隔3.37オングストローム）に対して実施例1と同様にコロナ放電処理

を行い、実施例1と同様に天然黒鉛の粉末にコロナ放電処理を行った。そして、このコロナ放電処理を施した人造黒鉛の粉末46重量部、バインダ(SBR)7重量部、溶剤(シクロヘキサノン)47重量部を混合して塗料(負極合剤)を調製し、この塗料を、図2に示したように、コーター5を使用し、厚さ20 μ mの銅箔からなる負極集電体6に均一に塗布し、乾燥機7を通して乾燥させ、負極電極8を作製した。

【0036】この負極の接触角と臨界表面張力を実施例1と同様にして測定した。この結果を表4に示す。

【0037】一方、正極活物質としてLiCoO₂を使用し、このリチウム複合酸化物91重量部、PVdF3重量部、及び導電剤としてグラファイト3重量部を混合して塗料(正極合剤)を調製し、この塗料もコーターを使用して、厚さ20 μ mのアルミニウム箔からなる正極集電体に均一に塗布し、乾燥し、正極電極を作製した。

【0038】そして上述の負極と正極とを、それら間に厚さ25 μ mのポリプロピレンからなるセパレータを挟んで多数回巻き回し、これを電池缶に入れ、さらにこの電池缶内に電解液として、実施例1のコイン型電池に使用したものと同様の電解液を注入し、図3に示したような筒型電池(直径18mm、高さ65mm)を作製した。なお、図3において、8は負極、9は負極リード、10は正極、11は正極リード、12はセパレータ、13は安全弁、14はガスカート、15は正極蓋、16はインシュレータ、17はセンターピン、18は負極缶を*

*表している。

【0039】得られた筒型電池の充放電特性を、0℃において、250mAの定電流、電圧4.2~2.75Vの範囲で充放電を繰り返し、放電容量を測定することにより求めた。この結果を表5に示す。

【0040】実施例4

人造黒鉛の粉末に予めコロナ放電処理を行ってからその人造黒鉛の粉末を使用して塗料を調製するのではなく、コロナ放電処理を行わない人造黒鉛の粉末を使用して塗料を調製し、その塗料を集電体に塗布、乾燥し、その後、その表裏にそれぞれ1600kW/m²のコロナ放電処理を行う以外は実施例3と同様にして負極を作製し、その接触角と臨界表面張力を求めた。この結果を表4に併せて示す。

【0041】また、この負極を使用して実施例3と同様に筒型電池を作製し、その充放電特性を求めた。この結果を表5に併せて示す。

【0042】比較例2

人造黒鉛の粉末にコロナ放電処理を行わない以外は実施例3と同様にして負極を作製し、負極の接触角と臨界表面張力を求めた。この結果を表4に併せて示す。

【0043】また、この負極を使用して実施例3と同様に筒型電池を作製し、その充放電特性を求めた。この結果を表5に併せて示す。

【0044】

【表4】

| | 接触角(degree) | 臨界表面張力(dyne/cm) |
|------|-------------|-----------------|
| 実施例3 | 21.1 | 55.0 |
| 実施例4 | 21.1 | 55.0 |
| 比較例2 | 65.3 | 27.3 |

【0045】

※ ※ 【表5】

(0℃)

| | 50cycle | 100cycle | 200cycle |
|------|---------|----------|----------|
| 実施例3 | 94.8% | 92.0% | 89.9% |
| 実施例4 | 94.8% | 92.4% | 90.3% |
| 比較例2 | 91.5% | 85.0% | 82.6% |

表4から、この実施例3及び実施例4の負極も比較例2の負極に対して濡れ性がよいことがわかる。また表5から、これら実施例の電池は0℃においても充放電特性が良好であることがわかる。

【0046】実施例5

実施例3と同様にして、人造黒鉛の粉末にコロナ放電処理を行い、負極を作製した。その際、コロナ放電処理時★

40★の照射量を表6のように変え、コロナ放電処理後の電極表面をESCAにより解析し、C1s軌道とO1s軌道とのピークの比(C/O)を求めた。この結果を表6に示す。

【0047】

【表6】

| 照射量 (kW/m ²) | 0 | 180 | 200 | 300 | 500 | 1000 | 1600 | 3000 | 4000 | 7500 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C/O | 78.6 | 78.0 | 30.3 | 25.6 | 16.9 | 14.0 | 9.9 | 10.2 | 9.5 | 8.9 |

この結果から、この系では照射量は範囲は200~8000kW/m²が適当であることがわかる。200kW/m²より少ないと電極表面が十分に変化しないので好ましくない。一方、照射量を8000kW/m²より多くすることは現実的に大電流を得ることが困難となる。

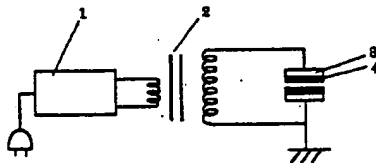
【0048】

【発明の効果】この発明によれば、非水電解液二次電池を製造するにあたり、負極に炭素層の面間隔が3.4オングストローム以下の炭素質材料を使用しても、温度0

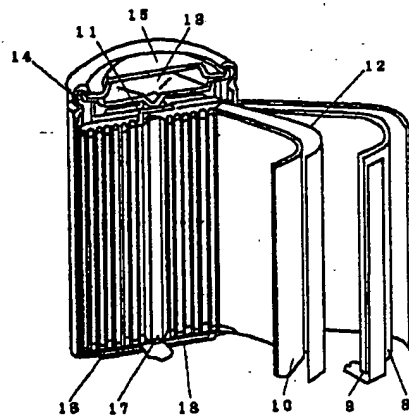
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に使用できるコロナ放電処理装置の電気系統図である。

【図1】



【図3】



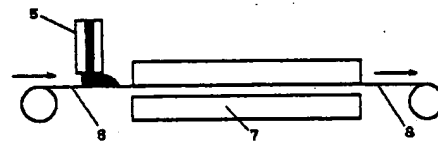
【図2】コーターを使用して集電体に塗料（負極合剤）を塗布する方法の説明図である。

【図3】筒型電池の説明図である。

【符号の説明】

- 1 高周波電源
- 2 高圧トランス
- 3 電極
- 4 誘電体被膜
- 5 コーター
- 6 負極集電体
- 7 乾燥機
- 8 負極
- 10 正極

【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成6年6月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】また、このペレットを負極とし、正極活性物質にLiCoO₂を使用し、電解液としてプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（1：1（Vol））にLiPF₆（1mol/l）を溶解した

ものを使用してコイン型電池を作製した。そして、このコイン型電池の充放電特性を次のように測定した。即ち、25℃及び0℃のそれぞれにおいて、1mAの定電流、電圧2～0Vの範囲で繰り返し充放電し、放電容量*

を測定した。そして充放電後の放電容量の測定値を、初期値を100として表した。この結果を表2（25℃）及び表3（0℃）に示す。

フロントページの続き

(72)発明者 岩越 康申
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内